

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-286390

(43)Date of publication of application : 10.10.2003

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
C08G 59/24
C08G 59/62
C08G 81/02
C08L 9/02
C08L 21/00
C08L 71/10
C08L 77/06
C09D109/02
C09D161/12
C09D163/00
C09D171/10
C09D177/06
C09J109/02
C09J161/12
C09J163/00
C09J171/10
C09J177/06

(21)Application number : 2002-092810

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.2002

(72)Inventor : YANO HIROYUKI
YAMASHITA TOKUO
KAWASATO HIRONOBU

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION, VARNISH, FILM ADHESIVE MADE BY USING EPOXY RESIN COMPOSITION, AND ITS CURED MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition useful as e.g. an adhesive for an insulating resin layer of a build-up multilayer printed-wiring board, and an adhesive for connecting a semiconductor element to a substrate, a film adhesive, and a cure material.

SOLUTION: The epoxy resin composition contains (A) an epoxy resin, (B) a curing agent, (C) a phenoxy resin, (D) a rubber component, and (E) a cure accelerator, wherein the curing agent (B) comprises a polyhydroxy resin represented by HO-A-[-CR2-Z-CR2-A(OH)-]n-H (wherein A is a benzene ring or a naphthalene ring; and Z is phenylene or biphenylene), the component (C) comprises a bisphenol A or F phenoxy resin, the component (D) comprises an elastomer obtained by the polycondensation of an aromatic polyamide oligomer having terminal amino groups with a butadiene/acrylonitrile copolymer having terminal carboxyl groups, and the content of the phenoxy resin and the elastomer are each 5-50 wt.%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-286390

(P2003-286390A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミット* (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A 4 J 0 0 2
C 0 8 G 59/24		C 0 8 G 59/24	4 J 0 3 1
59/62		59/62	4 J 0 3 6
81/02		81/02	4 J 0 3 8
C 0 8 L 9/02		C 0 8 L 9/02	4 J 0 4 0
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-92810(P2002-92810)

(22) 出願日 平成14年3月28日 (2002. 3. 28)

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都品川区西五反田七丁目21番11号

(72) 発明者 矢野 博之

千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所内

(72) 発明者 山下 徳夫

千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所内

(74) 代理人 100082739

弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、ワニス、このエポキシ樹脂組成物を用いたフィルム状接着剤及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 ビルドアップ多層プリント配線板の絶縁樹脂層や半導体素子の基板接続等に有用なエポキシ樹脂組成物、フィルム状接着剤、硬化物を提供する。

【解決手段】 (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、

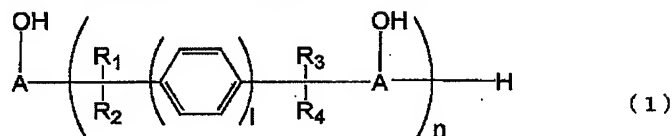
(C) フェノキシ樹脂、(D) ゴム成分及び(E) 硬化促進剤を含有するエポキシ樹脂組成物において、(B) 成分が、 $\text{HO-A-}(-\text{CR}_2-\text{Z}-\text{CR}_2-\text{A}(\text{OH})-)_n-\text{H}$ (但し、Aはベンゼン環又はナフタレン環であり、Zはフェニレン又はビフェニレンである) で表される多価ヒドロキシ樹脂硬化剤からなり、(C) 成分が、ビスフェノールA型又はF型フェノキシ樹脂からなり、(D) 成分が、両末端にアミノ基を有する芳香族ポリアミドオリゴマーと両末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体との重縮合により得られるエラストマーからなり、且つ、前記フェノキシ樹脂と前記エラストマーの含有率がそれぞれ5〜50wt%である組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、
(C) フェノキシ樹脂、(D) ゴム成分及び(E) 硬化

促進剤を含有するエポキシ樹脂組成物において、(B) 硬化剤が、下記一般式(1)

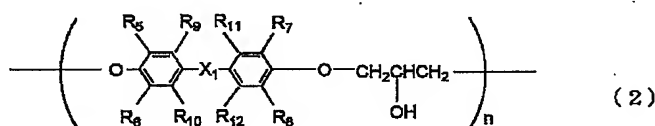
【化1】



(但し、Aは炭化水素基置換又は未置換のベンゼン環又はナフタレン環を示し、lは1又は2を示し、これらは同一であっても異なってもよい。R₁~R₄は独立に、水素原子又はメチル基を示し、nは1~15の数を示

す。)で表される多価ヒドロキシ樹脂硬化剤を硬化剤中に10~100重量%含有するものであり、(C)フェノキシ樹脂が、下記一般式(2)

【化2】

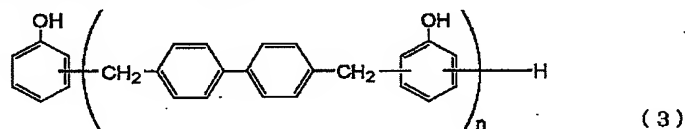


(但し、X₁は-C(CH₃)₂-又は-CH₂-を示し、同一であっても異なってもよい。R₅~R₁₂は独立に水素原子又は臭素原子を示し、nは1以上の数を示す。)で表される繰り返し単位を主とする重量平均分子量が10,000~200,000のフェノキシ樹脂を必須成分とするものであり、一般式(2)で表される繰り返し単位を主とする重量平均分子量が10,000~200,000のフェノキシ樹脂の含有量が(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)フェノキシ樹脂、(D)ゴム成分及び(E)硬化促進剤の合計の5~50重量%であり、(D)ゴム成分が、両末端にアミノ基を有する芳香族ポリアミドオリゴマーと両末端にカルボキシル基を有する

ブタジエン-アクリロニトリル共重合体との重縮合により得られる重量平均分子量が10,000~1,000,000のエラストマーを必須成分とするものであり、当該エラストマーの含有量が(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)フェノキシ樹脂、(D)ゴム成分及び(E)硬化促進剤の合計の5~50重量%であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 多価ヒドロキシ樹脂硬化剤が、下記一般式(3)で表されるフェノールビフェニルアルキル型樹脂である請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【化3】

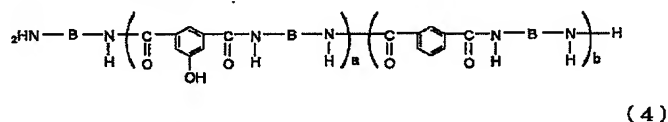


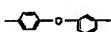
(但し、nは1~15の数を示す。)

【請求項3】 エラストマーが、下記一般式(4)で表される両末端にアミノ基を有する芳香族ポリアミドオリゴマーと下記一般式(5)で表される両末端にカルボキ

シル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体との重縮合により得られるエラストマーである請求項1又は2記載のエポキシ樹脂組成物。

【化4】

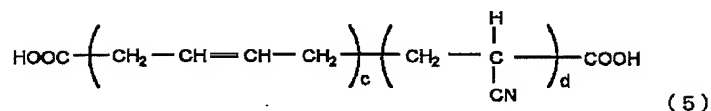


Bは、

(但し、a及びbはそれぞれ平均重合度であり、a>0、b>0、a+b≥1である。個々の成分はそれぞれ独立し、任意に配列することができ、ブロック状又はラ

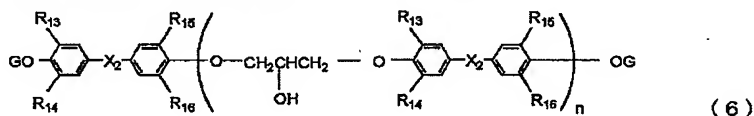
ンダム状に存在してもよい。)

【化5】



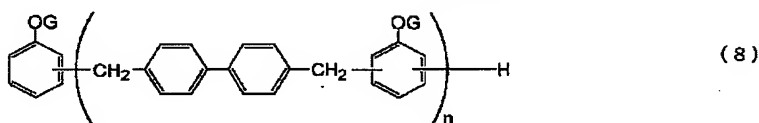
(但し、c及びdはそれぞれ平均重合度であり、 $c \geq 1$ 、 $d \geq 1$ である。個々の成分はそれぞれ独立し、任意に配列することができ、ブロック状又はランダム状に存在してもよい。)

【請求項4】 (A) エポキシ樹脂が、下記一般式



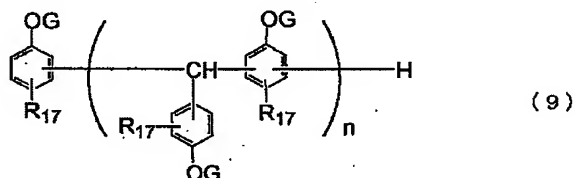
(但し、 X_2 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 又は単結合を示し、同一であっても異なってもよい。 $\text{R}_{13} \sim \text{R}_{16}$ は独立に、水素原子又はメチル基を示し、nは0~15の数を示す。)

【化7】



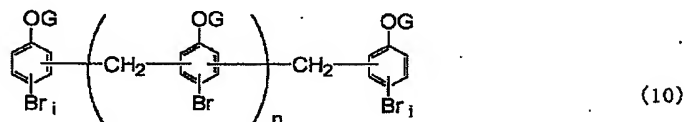
(但し、nは1~15の数を示す。)

【化9】



(但し、 R_{17} は水素原子又はアルキル基を示し、同一であっても異なってもよい。nは1~15の数を示す。)

【化10】



(但し、iは1又は2を示し、nは0~10の数を示す。また、臭素含有率は10~80重量%である。なお、一般式(6)~(10)において、Gはグリシジル基を示す。)

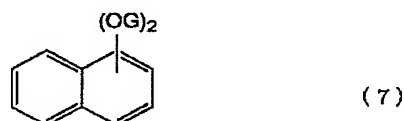
【請求項5】 請求項1~4のいずれか一つに記載のエポキシ樹脂組成物を溶剤に溶解してなるワニス。

【請求項6】 請求項1~4のいずれか一つに記載のエポキシ樹脂組成物をフィルム状に形成してなるフィルム状接着剤。

【請求項7】 請求項1~4のいずれか一つに記載のエ

(6)~(10)で表されるエポキシ樹脂群から選択される少なくとも1種のエポキシ樹脂を、エポキシ樹脂中に20~100重量%含有するものである請求項1~3のいずれか一つに記載のエポキシ樹脂組成物。

【化6】



【化8】

【化9】

【化10】

ポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エポキシ樹脂組成物、これをワニス化したワニス、これをフィルム状にしたフィルム状接着剤及びその硬化物に関する。このエポキシ樹脂組成物、ワニス、及びフィルム状接着剤は、ビルドアップ多層プリント配線板の絶縁樹脂層、フリップチップ等の半導体素子を基板接続するための接着剤、あるいは半導体素子をリードフレーム、TABテープ等に

搭載するためのダイボンド用接着剤等に適する。

【0002】

【従来の技術】近年、電気・電子機器における急速な小型化、高性能化にともないプリント配線板においては高密度化が進展してきた。この状況において、例えば多層配線板においては、導体回路層と絶縁樹脂層とを交互に積層し、層間接続の必要な部分にのみ、ブラインドホールを用いて導通するビルドアップ方式が伸長してきた。このビルドアップ多層配線板においては、積層された各配線層間の電氣的接続を取るため、スルホールめっき、ビアホールめっきが用いられるが、冷熱サイクルが加えられたときの膨張・収縮応力により、スルーホール部、ビアホール部にクラック、剥離が発生しないことが重要である。更に、ビルドアップ多層配線板においては、半田リフロー等により半導体部品が実装されるが、半田実装の際に導体回路層と絶縁樹脂層の間に剥離が生じないことが重要である。したがって、絶縁樹脂層がこれらの条件を満足する性能を有することが重要である。これらのビルドアップ多層配線板における、ビアホールの形成方法には、絶縁樹脂層に熱硬化性樹脂を用いてレーザ加工によりビアを形成するレーザビア方式と、感光性樹脂を用いて露光・現像によりビアを形成するフォトビア方式があるが、信頼性、材料コスト等の面から、現状は熱硬化性樹脂を用いるレーザビア方式が広く用いられている。

【0003】また、半導体素子においても一層の高密度実装が要求され、実装方法としてフリップチップ方式が注目されている。このフリップチップ方式の基板接続は、配線基板の電極とフリップチップとを、接着剤を用いて、加熱、加圧により電氣的接続を行うのである。したがって、用いられる接着剤においては、実装時のはんだ耐熱性に優れていることとともに、接続後は接続信頼性に優れていることが重要である。また、ダイボンド用接着剤においては、CSP等の半導体パッケージの小型化にともない、応力緩和性に優れ、はんだ耐熱性に優れていることが要求されるようになった。

【0004】これらいずれの用途においても共通する点は、冷熱サイクルに対する応力緩和性、信頼性に優れること及び半田耐熱性に優れることが重要特性であることである。特に、半田耐熱性については、近年の鉛フリー半田の動向にともなう半田リフロー温度の上昇から、一層優れた特性が要求されている。優れた冷熱サイクル信頼性、半田耐熱性の発現のためには、部材との密着性、耐熱性、機械的強度、低応力性（低熱膨張性、低弾性率）等に優れていることが重要である。

【0005】また一方で、これらビルドアップ絶縁材料、フリップチップ等の半導体素子の接着剤、ダイボンド用接着剤のいずれにおいても、材料形態としては液状ワニス、液状ペースト又はフィルムがある。但し、ハンドリング性、クリーン度（低コンタミ）、コスト低減

（材料使用効率が高い）の観点からは、フィルム材料の方が望まれている。

【0006】従来、フィルム材料においては、例えばビルドアップ絶縁材料では、特開平11-1547号、特開平11-87927号公報に、エポキシ樹脂、エポキシ硬化剤、フェノキシ樹脂等のバインダーポリマーを組み合わせたフィルム材料が提案されている。しかし、部材との密着性、機械的強度、低弾性率の面が十分ではなく、そのため、高密度、高信頼性が特に要求される領域においては、冷熱サイクル信頼性、半田耐熱性が十分満足されていないのが現状である。加えて、硬化前段階でのフィルム支持性も十分ではない。

【0007】また、フリップチップ等の半導体素子の接着剤、ダイボンド用接着剤、その他の電子部品の接着剤等においても、エポキシ樹脂系組成物のフィルム材料が提案されている。しかし、本質的に脆い材料であるエポキシ樹脂を用いて硬化前段階でのフィルム支持性を発現しなければならないため、熱可塑性樹脂を少なからぬ割合で配合した設計となっている。そのため、特に耐熱性、機械的強度の面が十分ではなく、冷熱サイクル信頼性、半田耐熱性に問題がある。

【0008】

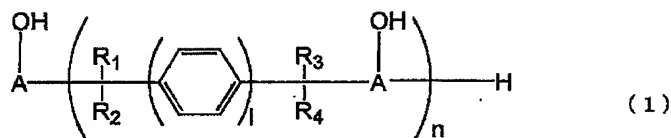
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、冷熱サイクル信頼性、半田耐熱性、耐湿信頼性に優れ、特に部材との密着性、耐熱性、機械的強度、低応力性（低熱膨張性、低弾性率）等に優れた接着剤を与えるエポキシ樹脂組成物を提供することにある。他の目的は、硬化前段階での優れたフィルム支持性を有するフィルム状接着剤を与えるエポキシ樹脂組成物を提供することにある。また、他の目的は、上記特性を有するフィルム状接着剤を提供することにある。また、上記エポキシ樹脂組成物のワニス及び硬化物を提供することを目的とする。更に、導体回路層と絶縁樹脂層とを交互に積み上げたビルドアップ多層プリント配線板の絶縁樹脂層、フリップチップ等の半導体素子を基板接続するための接着剤、あるいは半導体素子をリードフレーム、TABテープ等に搭載するためのダイボンド用接着剤等に適したエポキシ樹脂組成物又はフィルム状接着剤を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点に鑑み鋭意検討した結果、エポキシ樹脂、特定の構造の硬化剤、特定の分子量範囲、構造のフェノキシ樹脂、特定の分子量範囲、構造のゴム成分、硬化促進剤とを組み合わせるにより、上記目的を達成し得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、（A）エポキシ樹脂、（B）硬化剤、（C）フェノキシ樹脂、（D）ゴム成分及び（E）硬化促進剤を含有するエポキシ樹脂組成物において、（B）硬化剤が、下記一般式（1）

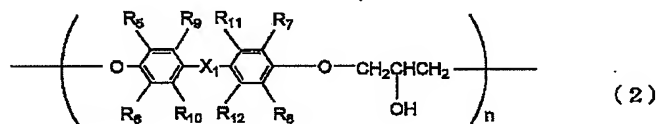
【化11】



(但し、Aは炭化水素基置換又は未置換のベンゼン環又はナフタレン環を示し、lは1又は2を示し、これらは同一であっても異なってもよい。R₁~R₄は独立に、水素原子又はメチル基を示し、nは1~15の数を示す。)

す。)で表される多価ヒドロキシ樹脂硬化剤を硬化剤中に10~100重量%含有するものであり、(C)フェノキシ樹脂が、下記一般式(2)

【化12】

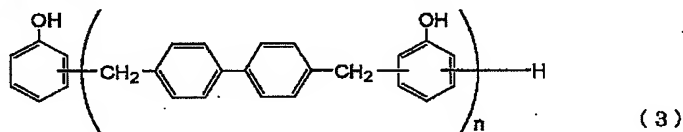


(但し、X₁は-C(CH₃)₂-又は-CH₂-を示し、同一であっても異なってもよい。R₅~R₁₂は独立に水素原子又は臭素原子を示し、nは1以上の数を示す。)で表される繰り返し単位を主とする重量平均分子量が10,000~200,000のフェノキシ樹脂を必須成分とするものであり、一般式(2)で表される繰り返し単位を主とする重量平均分子量が10,000~200,000のフェノキシ樹脂の含有量が(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)フェノキシ樹脂、(D)ゴム成分及び(E)硬化促進剤の合計の5~50重量%であり、(D)ゴム成分が、両末端にアミノ基を有する芳香族ポリアミドオリゴマーと両末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体との重縮合により得られる重量平均分子量が10,000~1,000、

000のエラストマーを必須成分とするものであり、当該エラストマーの含有量が(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)フェノキシ樹脂、(D)ゴム成分及び(E)硬化促進剤の合計の5~50重量%であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。

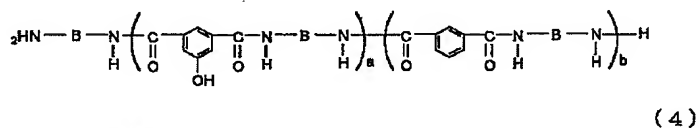
【0011】ここで、多価ヒドロキシ樹脂硬化剤が下記一般式(3)で表されるフェノールビフェニルアラルキル型樹脂であること、又は、エラストマーが下記一般式(4)で表される両末端にアミノ基を有する芳香族ポリアミドオリゴマーと下記一般式(5)で表される両末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体との重縮合により得られるエラストマーであることは、本発明の好ましい態様の一つである。

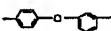
【化13】



(但し、nは1~15の数を示す。)

【化14】

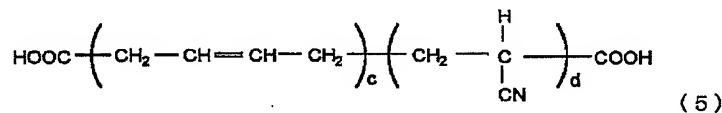


Bは、

(但し、a及びbはそれぞれ平均重合度であり、a>0、b>0、a+b≥1である。個々の成分はそれぞれ独立し、任意に配列することができ、ブロック状又はラ

ンダム状に存在してもよい。)

【化15】



(但し、c及びdはそれぞれ平均重合度であり、c≥

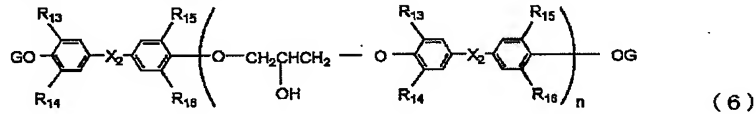
1、d≥1である。個々の成分はそれぞれ独立し、任意

に配列することができ、ブロック状又はランダム状に存在してもよい。)

【0012】また、(A) エポキシ樹脂が、下記一般式(6)～(10)で表されるエポキシ樹脂群から選択さ

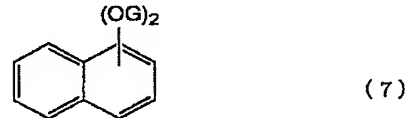
れる少なくとも1種のエポキシ樹脂を、エポキシ樹脂中に20～100重量%含有するものであることも好ましい。

【化16】

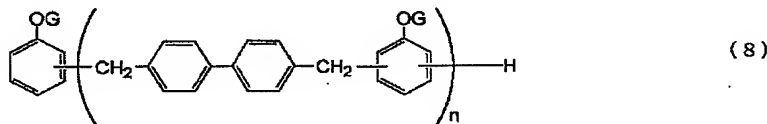


(但し、X₂は-C(CH₃)₂-、-CH₂-又は単結合を示し、同一であっても異なってもよい。R₁₃～R₁₆は独立に、水素原子又はメチル基を示し、nは0～15の数を示す。)

【化17】

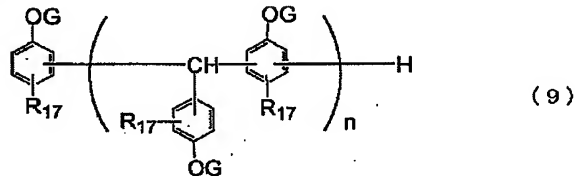


【化18】



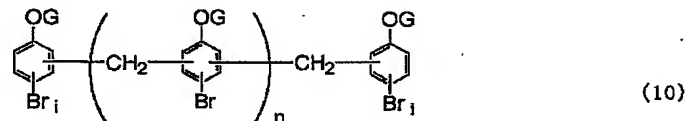
(但し、nは1～15の数を示す。)

【化19】



(但し、R₁₇は水素原子又はアルキル基を示し、同一であっても異なってもよい。nは1～15の数を示す。)

【化20】



(但し、iは1又は2を示し、nは0～10の数を示す。また、臭素含有率は10～80重量%である。)なお、一般式(6)～(10)において、Gはグリシジル基を示す。

【0013】また、本発明は、このエポキシ樹脂組成物を溶剤に溶解してなるワニスである。また、本発明は、このエポキシ樹脂組成物をフィルム状に形成してなるフィルム状接着剤である。更に、本発明は、このエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で使用する(A)エポキシ樹脂は、十分な絶縁性、密着性、耐熱性、機械的強度等を得るために必要である。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ

樹脂、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、更には臭素化エポキシ樹脂等の分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂を用いることができる。これらのエポキシ樹脂は1種又は2種以上を用いることができる。中でも、一般式(6)～(10)で表されるエポキシ樹脂の1種又は2種以上を使用することが好ましく、その使用割合は、全エポキシ樹脂の20～100重量%、好ましくは50～100重量%となる使用割合とすることがよい。また、エポキシ樹脂の純度については、耐湿信頼性向上の観点からイオン性不純物、加水分解性塩素の少ないものがよい。

【0015】本発明で使用する(B)硬化剤は、一般式(1)で表される多価ヒドロキシ樹脂硬化剤を必須成分とする。一般式(1)において、Aは炭化水素基置換又は未置換のベンゼン環又はナフタレン環を示す。R₁～

R_4 は独立に、水素原子又はメチル基を示し、 l は1又は2を示し、 n は1～15の数を示す。一分子中において、 A は $n+1$ 個表われ、 l は n 個表われるが、これらは全部が同一であっても、一部又は全部が異なってもよい。

【0016】一般式(1)で表される多価ヒドロキシ樹脂硬化剤としては、フェノールフェニルアラルキル型樹脂、フェノールビフェニルアラルキル型樹脂、ナフトールフェニルアラルキル型樹脂、ナフトールビフェニルアラルキル型樹脂等が挙げられる。中でも一般式(3)で表されるフェノールビフェニルアラルキル型樹脂が好ましい。

【0017】一般式(1)で表される多価ヒドロキシ樹脂硬化剤の割合は、全硬化剤中10～100重量%、好ましくは50～100重量%、より好ましくは80～100重量%である。この範囲を外れると、冷熱サイクル信頼性、半田耐熱性、耐湿信頼性、部材との密着性、耐熱性、機械的強度、低応力性(低熱膨張性、低弾性率)、硬化前段階での優れたフィルム支持性を同時に発現するエポキシ樹脂組成物が得られない。

【0018】本発明で使用する(B)硬化剤としては、必須成分である一般式(1)で表される硬化剤以外に、本発明の目的を損なわない範囲で、エポキシ樹脂硬化剤として公知のフェノール性水酸基含有物質を用いることができる。かかる硬化剤としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフタレンジオール等の2価のフェノール類、フェノールノボラック、 α -クレゾールノボラック、トリフェニルメタン型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂等の3価以上のフェノール類、ビスフェノールA等の2価のフェノール類とホルムアルデヒド等のアルデヒド類との縮合により得られる多価ヒドロキシ性化合物、フェノール類とトリアジン環含有化合物とアルデヒド類とから得られるトリアジン構造含有フェノールノボラック樹脂等が挙げられる。これらの硬化剤は1種又は2種以上を用いることができる。

【0019】本発明のエポキシ樹脂組成物のエポキシ樹脂と硬化剤の好ましい割合は、エポキシ樹脂/硬化剤の当量比が0.7～1.3であり、より好ましくは0.8～1.2である。

【0020】本発明で使用する(C)フェノキシ樹脂は、一般式(2)で表される繰返し単位を主たる構成成分、好ましくは90重量%以上、より好ましくは実質的に全部を構成成分とするものを必須成分とする。具体的には、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂、ビスフェノールF型フェノキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型フェノキシ樹脂、臭素化ビスフェノールF型フェノキシ樹脂等が挙げられる。臭素化フェノキシ樹脂は、部分臭素化フェノキシ樹脂であることができる。一般式(2)で表される繰返し単位を主とするフェノキシ樹脂の重

量平均分子量は10,000～200,000、好ましくは20,000～100,000である。重量平均分子量が10,000より小さいとエポキシ樹脂組成物として、耐熱性、機械的強度、可とう性の低下を招き、200,000より大きいと有機溶剤への溶解性、エポキシ樹脂との相溶性等の作業性の低下を招く。なお、ここでの重量平均分子量は、GPC測定によるポリスチレン換算の値である。また、一般式(2)で表される繰返し単位を主とする重量平均分子量が10,000～200,000のフェノキシ樹脂以外のフェノキシ樹脂を少量であれば併用することも可能であるが、全フェノキシ樹脂中の20重量%以下にとどめることがよい。

【0021】一般式(2)で表される繰返し単位を主とする重量平均分子量が10,000～200,000のフェノキシ樹脂の含有量は、上記(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)フェノキシ樹脂、(D)ゴム成分及び(E)硬化促進剤の合計重量の5～50重量%、好ましくは10～40重量%である。含有量が5重量%より少ないと、部材との密着性、機械的強度、可とう性の低下を招き、50重量%より多いと有機溶剤への溶解性、エポキシ樹脂との相溶性等の作業性の低下、エポキシ樹脂組成物として、耐熱性の低下を招く。

【0022】本発明で使用する(D)ゴム成分は、両末端にアミノ基を有する芳香族ポリアミドオリゴマーと両末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体との重縮合により得られるエラストマーを必須成分とする。中でも一般式(4)で表される両末端にアミノ基を有する芳香族ポリアミドオリゴマーと、一般式(5)で表される両末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体との重縮合により得られるエラストマーを使用することが好ましい。一般式(4)及び一般式(5)において、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ平均重合度であり、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b \geq 1$ 、 $c \geq 1$ 、 $d \geq 1$ である。個々の成分は、一般式(4)及び一般式(5)に示した順番に配列する必要はなく、それぞれ独立し、任意に配列することができ、ブロック状又はランダム状に存在してもよい。 a と b のモル比については、 $a / (a + b) = 0.05 \sim 0.95$ の範囲が、 c と d のモル比については、 $c / (c + d) = 0.05 \sim 0.95$ の範囲がよい。

【0023】両末端にアミノ基を有する芳香族ポリアミドオリゴマーは、芳香族ジアミン成分と芳香族ジカルボン酸成分の重縮合によって得られる。オリゴマーの両末端基をアミノ基とするには、芳香族ジアミン成分を芳香族ジカルボン酸成分より過剰量で縮合反応することにより達成できる。この両末端にアミノ基を有する芳香族ポリアミドオリゴマーの製造に使用する芳香族ジアミン成分としては、例えば、 m -フェニレンジアミン、 p -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル等が挙げ

られるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルである。これらの芳香族ジアミン成分は1種又は2種以上を用いることができる。

【0024】また、芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、イソフタル酸、5-ヒドロキシイソフタル酸である。これらの芳香族ジカルボン酸成分は1種又は2種以上を用いることができる。

【0025】両末端にアミノ基を有する芳香族ポリアミドオリゴマーと両末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体との重縮合により得られるエラストマーの重量平均分子量は10,000~1,000,000、好ましくは20,000~500,000である。重量平均分子量が10,000より小さいとエポキシ樹脂組成物として、耐熱性、機械的強度、可とう性の低下を招くのに加えて、硬化前段階でのフィルム支持性の低下を招く。1,000,000より大きいと有機溶剤への溶解性、エポキシ樹脂との相溶性等の作業性の低下を招く。なお、ここでの重量平均分子量は、GPC測定によるポリスチレン換算の値である。

【0026】両末端にアミノ基を有する芳香族ポリアミドオリゴマーと両末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体との重縮合により得られる重量平均分子量が10,000~1,000,000のエラストマーの含有量は、上記(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)フェノキシ樹脂、(D)ゴム成分及び(E)硬化促進剤の合計重量の5~50重量%、好ましくは15~30重量%である。5重量%より少ないとエポキシ樹脂組成物として、破断伸び等の機械物性の低下を招くのに加えて、硬化前段階でのフィルム支持性の低下を招く。50重量%より多いと有機溶剤への溶解性、エポキシ樹脂との相溶性等の作業性の低下、エポキシ樹脂組成物として、耐熱性、機械的強度の低下を招く。

【0027】本発明で使用する(D)ゴム成分としては、必須成分である両末端にアミノ基を有する芳香族ポリアミドオリゴマーと両末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体との重縮合により得られる重量平均分子量が10,000~1,000,000のエラストマー以外に、本発明の目的を損なわない範囲で、好ましくは全ゴム成分中の20重量%以下の範囲で公知のゴムを用いてもよい。かかるゴムとしては、例えば、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、変性アクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリルゴム等が挙げられる。これらのゴムは1種又は2種以上を用いることができる。また、本発明の

(D)ゴム成分として用いるゴムの純度については、耐湿信頼性向上の観点より、イオン性不純物の少ないものがよい。

【0028】本発明で使用する(E)硬化促進剤は、エポキシ樹脂に十分な硬化速度、耐熱性、機械的強度等を与えるために必要である。例えば、イミダゾール類、有機ホスフィン類、アミン類等があり、具体的には、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等が挙げられる。更には、これらをマイクロカプセル化したものを用いることができる。これらの硬化促進剤は1種又は2種以上を用いることができる。

【0029】(E)硬化促進剤の配合量は、(A)エポキシ樹脂と(B)硬化剤の合計量100重量部に対して、0.02~10重量部の範囲であることが好ましい。0.02重量部より少ないと硬化促進効果が十分ではなく、10重量部より多くても硬化促進効果を増加させることはなく、むしろエポキシ樹脂組成物としての特性の低下を招く。

【0030】本発明のエポキシ樹脂組成物には前記必須成分のほかに、ボイド低減、平滑性向上の観点から、フッ素系、シリコン系等の消泡剤、レベリング剤を、部材との密着性向上の観点から、シランカップリング剤、熱可塑性オリゴマー等の密着性付与剤を添加することができる。

【0031】本発明のエポキシ樹脂組成物には、目的に応じて、無機充填剤、有機充填剤を用いることができる。使用する無機充填剤としては、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム等が、有機充填剤としては、シリコンパウダー、ナイロンパウダー、アクリロニトリル-ブタジエン系架橋ゴム等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0032】特に、本発明のエポキシ樹脂組成物を、導体回路層と絶縁樹脂層とを交互に積み上げたビルドアップ多層プリント配線板の絶縁樹脂層に用いる場合には、前記の無機充填剤、有機充填剤として酸化剤可溶の充填剤を用いることにより、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、オゾン等の酸化剤で硬化物を粗化処理する工程を経て、硬化物表面に微小な凹凸を形成することができる。その後、無電解めっき、電解めっきにより導体層を形成、150~180℃で30~60分アニール処理する

ことにより、硬化物表面の微小な凹凸による優れたアンカー効果により、優れた導体層と樹脂層の密着性が得られる。

【0033】更に、本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、フタロシアニン・グリーン、フタロシアニン・ブルー、カーボンブラック等の着色剤を配合することができる。

【0034】本発明のエポキシ樹脂組成物のワニスは、前記の(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)フェノキシ樹脂、(D)ゴム成分及び(E)硬化促進剤を、又は、これらとその他の添加剤を配合して得られる本発明のエポキシ樹脂組成物を、溶剤に溶解して得られる。なお、(E)硬化促進剤及びその他の添加剤のうちで無機充填剤、有機充填剤、着色剤等は、ワニス中に均一分散していれば、必ずしも溶剤に溶解していなくてもよい。用いられる溶剤としては、N、N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等のアミド系溶剤、1-メトキシ-2-プロパノール等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤等が挙げられる。これらの溶剤は1種又は2種以上を用いることができる。

【0035】本発明のフィルム状接着剤は、溶剤に溶解した前記のワニスを、支持材としてのベースフィルム上に乾燥後の厚さが所定の厚さになる様に塗布後、溶剤を乾燥させることによって得ることができる。なお、フィルム状接着剤(硬化前)のフィルム支持性については、溶剤残存率が高いほどフィルム支持性が良好な傾向にあるが、溶剤残存率が高すぎると、フィルム状接着剤(硬化前)にタックが発生したり、硬化時に発泡が発生したりする。したがって、溶剤残存率は10重量%以下が好ましい。なお、ここでの溶剤残存率は、200℃雰囲気にて60分乾燥した際の重量減少率の測定により求めた値である。

【0036】また本発明のフィルム状接着剤は、溶剤を含まない本発明のエポキシ樹脂組成物を、支持材としてのベースフィルム上に加熱熔融状態にて塗布後、冷却することによって得られる場合もある。

【0037】用いられる支持材としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン、アルミ箔、銅箔、離型紙等が挙げられる。支持材の厚みとしては10~100 μ mが一般的である。

【0038】また、本発明のフィルム状接着剤は、支持材としてのベースフィルム上に貼り合わされた後、貼り

合わされていないもう一方の面を、保護材としてのフィルムで覆い、ロール状に巻き取って保存されることが多い。

【0039】用いられる保護材としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、離型紙等が挙げられる。保護材の厚みとしては10~100 μ mが一般的である。

【0040】次に、本発明のフィルム状接着剤を多層プリント配線板に用いた製造例について説明する。まず、本発明のフィルム状接着剤を、バッチ式又は連続式の真空ラミネーターを用いて、圧着温度60~150℃、圧着圧力0.1~1.0MPa、気圧2kPa以下の条件でパターン加工された内層回路基板にラミネートする。その際に、フィルム状接着剤が前記の保護材としてのフィルムで覆われている場合には、保護材を剥離した後、加熱条件下、支持材としてのベースフィルム側から加圧して内層回路基板にラミネートする。内層回路基板には、ガラスエポキシ基板、金属基板、ポリイミド基板、BTレジン基板、熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板等々を使用することができる。フィルム状接着剤においては、ラミネート後、室温まで冷却してから支持材を剥離した後、加熱硬化させる。硬化の条件は120~200℃で20~90分が適当である。

【0041】次にレーザ等により、ビアホール等の穴開けを行った後、スミアの除去と微小な凹凸形成を目的として、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、オゾン等の酸化剤で粗化処理をする。その後、無電解めっき、電解めっきにより導体層を形成、150~180℃で30~60分アニール処理することにより、硬化物表面の微小な凹凸による優れたアンカー効果により、優れた導体層と樹脂層の密着性が得られる。この様にして得られた導体回路層の上に、更に本発明のフィルム状接着剤を用いて前記の製造方法を繰り返すことにより、多段のビルドアップ層を形成することができる。

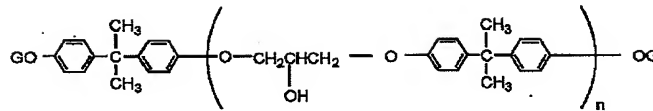
【0042】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。エポキシ樹脂組成物を得るために使用した原料とその略号を以下に示す。

【0043】(A)エポキシ樹脂

エポキシ樹脂(1):ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン製、Eコート828EL;エポキシ当量 189、液状)

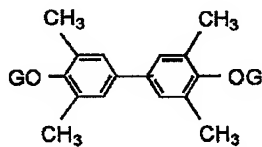
【化21】



(但し、Gはグリシジル基を示す(以下の式においても同じ)。)

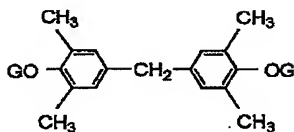
エポキシ樹脂(2): ビフェニル型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン製、YX4000HK; エポキシ当量 195、融点 105°C)

【化22】



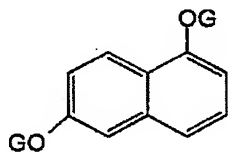
【0044】エポキシ樹脂(3): ビスフェノールF型エポキシ樹脂(新日鐵化学製、YSLV-80XY; エポキシ当量193、融点78°C)

【化23】



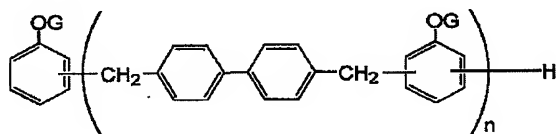
エポキシ樹脂(4): 2官能ナフタレン型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業製、HP-4032; エポキシ当量 150、半固体、下記構造が70重量%以上)

【化24】



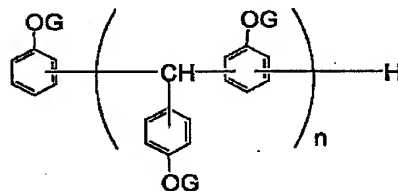
【0045】エポキシ樹脂(5): ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、NC-3000S-H; エポキシ当量 291、軟化点 71°C)

【化25】



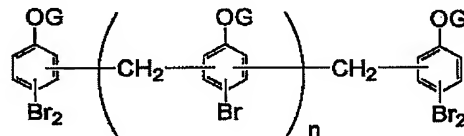
エポキシ樹脂(6): トリフェニルメタン型エポキシ樹脂(日本化薬製、EPPN-501H; エポキシ当量 167、軟化点 54°C)

【化26】



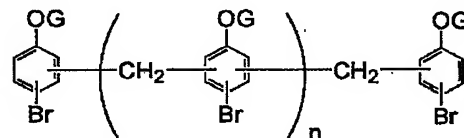
エポキシ樹脂(7): ノボラック型臭素化エポキシ樹脂(日本化薬製、BREN-304; エポキシ当量 310、軟化点 70°C、Br含有率44.0wt%)

【化27】



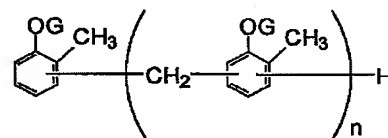
【0046】エポキシ樹脂(8): ノボラック型臭素化エポキシ樹脂(日本化薬製、BREN-105; エポキシ当量 275、軟化点 64°C、Br含有率35.5wt%)

【化28】



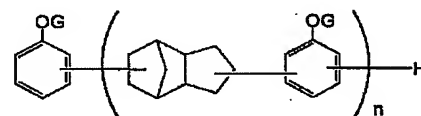
エポキシ樹脂(9): o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、EOCN-1020-80; エポキシ当量 200、軟化点 80°C)

【化29】



エポキシ樹脂(10): ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(日本化薬製、XD-1000-L; エポキシ当量 248、軟化点 65°C)

【化30】

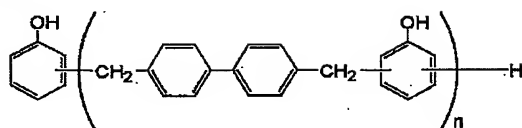


【0047】(B) 硬化剤

硬化剤(1): フェノールビフェニルアラルキル型樹脂(明和化成製、MEH-7851-3H; フェノール性水酸基当量

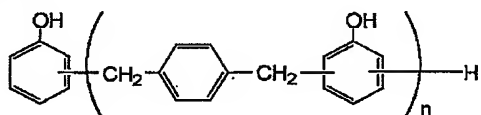
229、軟化点 105℃)

【化31】



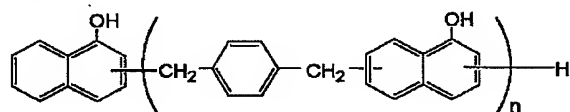
硬化剤(2): フェノールフェニルアラキル型樹脂
(明和化成製、MEH-7800-3H; フェノール性水酸基当量 183、軟化点 105℃)

【化32】



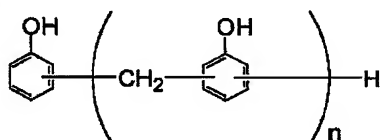
硬化剤(3): ナフトールフェニルアラキル型樹脂
(新日鐵化学製、SN-485; フェノール性水酸基当量 210、軟化点 85℃)

【化33】

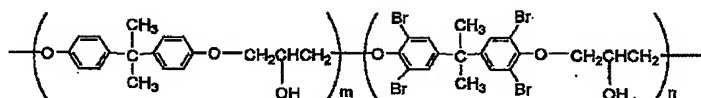


【0048】硬化剤(4): フェノールノボラック(群
栄化学工業製、PSM-6200; フェノール性水酸基当量 105、軟化点 81℃)

【化34】



硬化剤(5): トリフェニルメタン型樹脂(明和化成

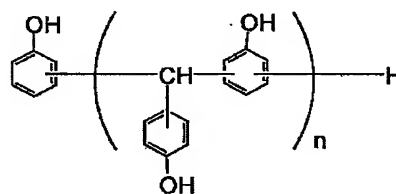


【0050】(D) ゴム成分

合成ゴム(1): 両末端にアミノ基を有する芳香族ポリ
アミドオリゴマー(X)と、両末端にカルボキシル基を
有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体(Y)と

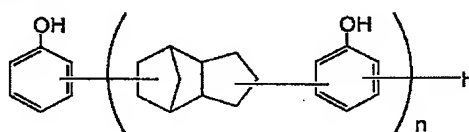
製、MEH-7500; エポキシ当量 97、軟化点 110℃)

【化35】



硬化剤(6): ジシクロペンタジエン型樹脂(日本石油
化学製、DPP-M; フェノール性水酸基当量 169、軟化点
94℃)

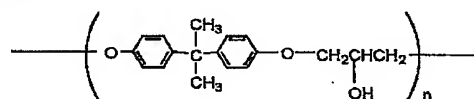
【化36】



【0049】(C) フェノキシ樹脂

フェノキシ樹脂(1): (東都化成製、YP-50P; 重量平
均分子量60000、次式で表される繰り返し単位を構成成
分)

【化37】



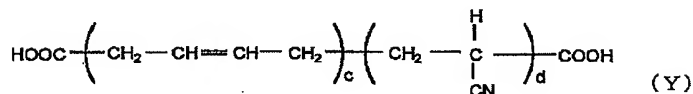
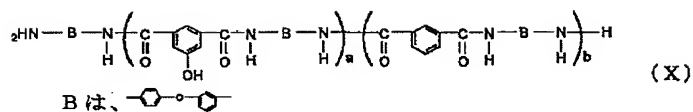
フェノキシ樹脂(2): (東都化成製、YPB-40PXM40;
重量平均分子量33000、次式で表される繰り返し単位を
構成成分)

(但し、YPB-40PXM40は当該材料固形分40
重量%、メチルエチルケトン、キシレン、1-メトキシ
-2-プロパノールの溶剤分合計60重量%のワニス)

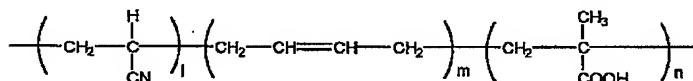
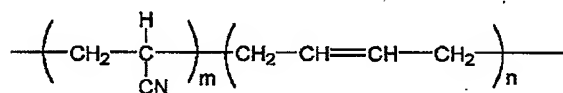
【化38】

の重縮合により得られるエラストマー(日本化薬製、重
量平均分子量50000)

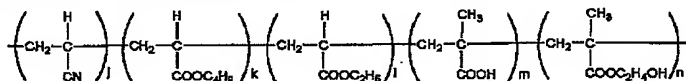
【化39】



【0051】合成ゴム(2)
 アクリロニトリル-ブタジエンゴム：(日本ゼオン製、N
 ipol FN4002；重量平均分子量280000)
 【化40】

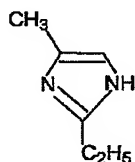


【0052】合成ゴム(4)
 アクリル酸エステル共重合物：(ナガセケムテックス



上記合成ゴムの各化学式において、a, b, c, d,
 j, k, l, m, nは平均重合度を表す数である。

【0053】(E) 硬化促進剤
 硬化促進剤(1)：2-エチル-4-メチルイミダゾール
 (四国化成工業製、キュアゾール2E4MZ)
 【化43】



【0054】なお、本実施例に使用した合成ゴム(1)
 は、特開2001-49082号公報に記載された方法
 に基づいて作られたものを用いた。すなわち、両末端に
 アミノ基を有する芳香族ポリアミドオリゴマーと、両末
 端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニ
 トリル共重合体との重縮合により得たものである。すなわ
 ち、所定量のイソフタル酸、3,4'-オキシジアニリ
 ン、5-ヒドロキシイソフタル酸、塩化リチウム、塩化
 カルシウム、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、
 ピリジンを攪拌装置付きの容器にて、攪拌溶解させ
 た後、亜リン酸トリフェニルを加えて、90℃で所定時間
 反応させて、両末端にアミノ基を有する芳香族ポリアミ
 ドオリゴマーを生成させた。これに、両末端にカルボキ

合成ゴム(3)：カルボキシル化アクリロニトリル-ブ
 タジエンゴム(JSR製、PNR-1H；重量平均分子
 量300000、但し、当該材料固形分17重量%、メチルエ
 チルケトン83重量%のワニスであるPNR-1HSK
 17の形態にて使用)

【化41】

製、WS-023DR；重量平均分子量450000)

【化42】

シル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体
 (Hycar CTBN、BF Goodrich製、
 ブタジエン-アクリロニトリル部に含有するアクリロニ
 トリル成分が17mol%で、分子量が約3600)を
 NMPに溶かした溶液を加えて、更に所定時間反応させ
 た後、室温に冷却、この反応液をメタノールに投入し
 て、本実施例に使用した合成ゴム(1)を析出させた。
 この析出ポリマーについて、更にメタノール洗浄、メタ
 ノール還流を行い精製した。このポリマーの固有粘度は
 0.49dl/g(ジメチルアセトアミド、25℃)で
 あった。その他の合成ゴム(2)~(4)は市販品を用
 いた。

【0055】上記原料を表1~7に示す割合で配合し、
 攪拌装置付きの容器にて、N,N-ジメチルホルムア
 ミド(DMF)を用いて溶解(市販品で含溶剤の材料を
 使用する場合は、当該溶剤の含有分だけ、一部にメチル
 エチルケトン(MEK)、1-メトキシ-2-プロパノ
 ール、キシレンを含む)、ろ過を行い、エポキシ樹脂組
 成物溶液(ワニス)を作製した。このエポキシ樹脂組
 成物溶液を、PET(ポリエチレンテレフタレート)フィ
 ルム(厚さ50μm)上に、乾燥後の厚みが50μmに
 なる様に塗布、80℃~130℃で5分乾燥させること
 により、フィルム状接着剤を得た。

【0056】なお、HAST(Highly Accelerated tem
 perature and humidity Stress Test)、TS(Thermal

Shock) 及び半田耐熱性の試験に用いるフィルム状接着剤については、乾燥後の厚みが30 μ mのものを準備した。この様にして得られたフィルム状接着剤を用いて、各種試験片を得た後、各物性測定に供した。結果を表8～12に示す。なお、表8～12の各物性測定は以下の評価方法によるものである。

【0057】(フィルム支持性) フィルム状接着剤(硬化前)を、180度折り曲げた際のクラックの発生状況により評価した。クラックが発生しない場合を◎、クラックが入るが連続クラックには至らず、フィルム状として取り扱える場合を○、クラックにより破断し、フィルム状として取り扱えない場合を×と表示した。フィルム状接着剤(硬化前)においては、PETフィルム(厚さ50 μ m)に載った状態(表8～12中の欄にはPET有と表示)、及びPETフィルムから剥離した状態(表8～12中の欄にはPET無と表示)の両方において、フィルム支持性の評価をした。なお、フィルム状接着剤(硬化前)のフィルム支持性については溶剤残存率の影響が大きく、溶剤残存率が高いほどフィルム支持性が良好な傾向にある。したがって、全ての実施例、比較例について、フィルム状接着剤(硬化前)の溶剤残存率が3重量%以下であることを確認した。溶剤残存率は、200℃雰囲気にて60分乾燥した際の重量減少率の測定により求めた。

【0058】(熱膨張係数、ガラス転移温度) フィルム状接着剤を180℃にて1時間の硬化をすることにより試験片を得た。熱機械的分析装置(TMA)を用いて、昇温速度10℃/分の条件で求めた。熱膨張係数 α_1 は60～100℃の平均変化率で定義した。

【0059】(引張試験) フィルム状接着剤を180℃にて1時間の硬化をすることにより試験片を得た。テンシロン試験機を用いた引張試験により、引張速度5mm/分の条件にて、弾性率、強度、破断伸びを求めた。

【0060】(難燃性) フィルム状接着剤を180℃にて1時間の硬化をすることにより試験片を得た。試験片は幅12.7mm×長さ127mm(厚さ50 μ m)の大きさとした。簡易的方法により、試験片の末端にバーナーで着火し、燃焼性を評価した。UL94V-0認定の既知材料、UL94V-1認定の既知材料を同時に同様の試験をすることにより、実施例、比較例の段階評価をした。すなわち、自己消火性がUL94V-0認定の既知材料と同等以上のときはV-0、UL94V-1認定の既知材料と同等以上でUL94V-0相当に満たないものはV-1、UL94V-1に満たないものは×と表示した。なお、フィルム状接着剤には、用途として、難燃性付与を必要とする場合と、必要としない場合がある。実施例1～14、比較例1～12は、難燃性付与を必要とする場合を想定した配合であり、そのため臭素化エポキシ樹脂あるいは臭素化フェノキシ樹脂が配合されている。難燃性の評価はこれらの実施例1～14、比較例1

～12についてのみ実施した。

【0061】(銅箔ピール強度) フィルム状接着剤を、バッチ式真空ラミネーターを用いて、圧着温度を70～120℃の範囲にて材料が融着することなくラミネートできる温度にそれぞれ設定し、圧着圧力0.3MPa、気圧400Pa以下の条件で、厚さ18 μ mの銅箔のS面(ジャイニー面)に片面ラミネートした。この様にして得られた銅箔付きフィルム状接着剤を、180℃にて1時間の硬化を行った。更に、この様にして得られた銅箔付き硬化物において、樹脂硬化物側の面を、支持材としてのリジッド基板に接着剤を用いて接着した。JISC 6481(引きはがし強さ)に基づき、しかるべき形状の試験片を作成し、ストログラフ試験機を用いて、銅箔を90度方向に速度50mm/分の条件にて引張ることにより、90度銅箔ピール強度を測定した。

【0062】(耐湿信頼性試験: HAST) フィルム状接着剤として、乾燥後の厚みが30 μ mのものを準備した。このフィルム状接着剤を、バッチ式真空ラミネーターを用いて、圧着温度を70～120℃の範囲にて材料が融着することなくラミネートできる温度にそれぞれ設定し、圧着圧力0.3MPa、気圧400Pa以下の条件で、HAST用の櫛形電極付き絶縁板(陽極、陰極1組の櫛形電極(銅配線)の組み合わせにより、陽極と陰極が交互にL/S=150 μ m/150 μ mで位置した厚さ18 μ mの銅配線を搭載した絶縁板)に片面ラミネートした。この様にして得られた樹脂ラミネート後の櫛形電極付き絶縁板を、180℃にて1時間の硬化をすることにより試験片を得た。この試験片を130℃/85%RHの環境のもとで10Vの電圧をかけ、経時における短絡の有無を測定することにより、耐湿信頼性(HAST)を評価した。表8～12には(不良が発生した試験片の個数/試行試験片の個数)を示した。

【0063】(サーマルショック信頼性試験: TS) フィルム状接着剤として、乾燥後の厚みが30 μ mのものを準備した。このフィルム状接着剤を、バッチ式真空ラミネーターを用いて、圧着温度を70～120℃の範囲にて材料が融着することなくラミネートできる温度にそれぞれ設定し、圧着圧力0.3MPa、気圧400Pa以下の条件で、TS用試験板に片面ラミネートした。この様にして得られた樹脂ラミネート後のTS用試験板を、180℃にて1時間の硬化をすることにより試験片を得た。この試験片を、冷熱衝撃試験機を用いて、液相浸漬-65℃、5分と、150℃、5分の冷熱サイクルを与えた際に、それぞれの累積サイクル数における、樹脂クラックの発生を測定することにより、サーマルショック信頼性(TS)を評価した。表8～12には(不良が発生した試験片の個数/試行試験片の個数)を示した。TS用試験板は、FR-4上に18 μ m厚の銅製ダンベルのパターンを搭載したもので、試験片1枚あたりの銅製ダンベルの数は1350個である。試験片1枚あ

たりのダンベル近傍の樹脂クラックが14個以上(1350個中1%以上)になったときにその試験片を不良とみなした。

【0064】(半田耐熱性試験)フィルム状接着剤として、乾燥後の厚みが30 μ mのものを準備した。このフィルム状接着剤を、バッチ式真空ラミネーターを用いて、圧着温度を70~120℃の範囲にて材料が融着することなくラミネートできる温度にそれぞれ設定し、圧着圧力0.3MPa、気圧400Pa以下の条件で、厚さ18 μ mの銅箔のS面(シャイニー面)に片面ラミネートした。この様にして得られた銅箔付きフィルム状接着剤を、180℃にて1時間の硬化を行った。更に、この様にして得られた銅箔付き硬化物を50mm角に切り取り試験片を作成し、85℃、85%RHの条件にて100時間吸湿させた。なお、銅箔付き硬化物を吸湿機に入れる際には、反り防止のため、銅箔側を両面粘着テープにて、支持材としてのリジッド基板に仮固定した(半田浸漬の際にはリジッド基板から銅箔付き硬化物が剥がせる様に)。所定条件吸湿後、リジッド基板から剥がした銅箔付き硬化物の試験片を、260℃、60秒、半田浴に浸漬し、銅箔面のふくれ、はがれの有無を目視により調べた。表8~12には(不良が発生した試験片の個数/試行試験片の個数)を示した。

【0065】結果を表8~12に示すが、本発明で規定

した条件を満たす実施例1~28はすべて、冷熱サイクル信頼性、半田耐熱性、耐湿信頼性に優れ、特に部材(銅箔)との密着性、耐熱性、機械的強度、低応力性(低熱膨張性、低弾性率)、等に優れ、更に加えて硬化前段階での優れたフィルム支持性を与えることがわかる。一方、本発明で規定した条件を満たしていない比較例1~20は、実施例ほどこれらの特性が同時には優れてはいない。すなわち比較例においては全て、サーマルショック信頼性(TS)が実施例ほど優れてはいない。サーマルショック信頼性に相関が高いと考えられる、銅箔ピール強度(S面)、破断伸び、弾性率、熱膨張率、Tgが、実施例ほど同時には優れていないためと推定される。

【0066】表1~7において、表中の数値は配合量(重量部)を示す。フェノキシ樹脂(2)及び合成ゴム(3)は溶液状であるが、表中には固形分としての配合量を示した。硬化促進剤(1)の配合量は、全ての実施例及び比較例において、0.10(重量部)の一定としたので、記載を省略している。溶剤はDMF、MEK(メチルエチルケトン)、MP(1-メトキシ-2-プロパノール)又はXY(キシレン)を使用し、含有するものを○で表示した。

【0067】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
エポキシ樹脂(1)	9.1	14.8		1.2	17.1	13.7	
エポキシ樹脂(2)							9.2
エポキシ樹脂(7)	30	30	27.3		13.6		30
エポキシ樹脂(8)				38		17	
硬化剤(1)	10.4	12.55	6.3	10.35	9.6	9.6	10.35
硬化剤(4)	10.4	12.55	6.3	10.35	9.6	9.6	10.35
フェノキシ樹脂(1)	20	20	20	20			20
フェノキシ樹脂(2)					30	30	
合成ゴム(1)	20	10	40	20	20	20	20
溶剤 DMF	○	○	○	○	○	○	○
MEK					○	○	
MP					○	○	
XY					○	○	

【0068】

【表2】

	実施 例 8	実施 例 9	実施 例 10	実施 例 11	実施 例 12	実施 例 13	実施 例 14
エポキシ樹脂 (1)						10	9.4
エポキシ樹脂 (2)	17.3	13.9					
エポキシ樹脂 (3)			9.2				
エポキシ樹脂 (4)				8.2			
エポキシ樹脂 (5)					10.7		
エポキシ樹脂 (7)	13.6		30	30	30	30	30
エポキシ樹脂 (8)		17					
硬化剤 (1)	9.5	9.5	10.35	10.85	9.6		
硬化剤 (2)						9.95	
硬化剤 (3)							10.25
硬化剤 (4)	9.5	9.5	10.35	10.85	9.6	9.95	10.25
フェノキシ樹脂 (1)			20	20	20	20	20
フェノキシ樹脂 (2)	30	30					
合成ゴム (1)	20	20	20	20	20	20	20
溶剤 DMF	○	○	○	○	○	○	○
MEK	○	○					
MP	○	○					
XY	○	○					

【0069】

【表3】

	実施 例 15	実施 例 16	実施 例 17	実施 例 18	実施 例 19	実施 例 20	実施 例 21
エポキシ樹脂 (1)	13.1	15.3	8.75				
エポキシ樹脂 (2)				16.65			
エポキシ樹脂 (3)					16.65		
エポキシ樹脂 (4)						30.6	
エポキシ樹脂 (5)							40.1
エポキシ樹脂 (6)	13.1	15.3	8.75	16.65	16.65		
硬化剤 (1)	33.7	39.3	22.4	13.3	13.3	14.65	9.9
硬化剤 (4)				13.3	13.3	14.65	9.9
フェノキシ樹脂 (1)	20	20	20	20	20	20	20
合成ゴム (1)	20	10	40	20	20	20	20
溶剤 DMF	○	○	○	○	○	○	○

【0070】

【表4】

	実施 例 22	実施 例 23	実施 例 24	実施 例 25	実施 例 26	実施 例 27	実施 例 28
エポキシ樹脂 (1)			14.75	13.75			
エポキシ樹脂 (4)					31.8		
エポキシ樹脂 (5)						41.1	40.5
エポキシ樹脂 (6)			14.75	13.75			
エポキシ樹脂 (9)	28						
エポキシ樹脂 (10)		31.2					
硬化剤 (1)	31.9	28.7					
硬化剤 (2)			30.4		14.05	9.4	
硬化剤 (3)				32.4			9.7
硬化剤 (4)					14.05	9.4	9.7
フェノキシ樹脂 (1)	20	20	20	20	20	20	20
合成ゴム (1)	20	20	20	20	20	20	20
溶剤 DMF	○	○	○	○	○	○	○

【0071】

【表5】

	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6	比較 例 7
エポキシ樹脂 (1)	20.5	9.1	14.8	9.1	1.2	22.7	9.1
エポキシ樹脂 (7)	30	30	30	30		13.6	30
エポキシ樹脂 (8)					38		
硬化剤 (1)	14.7	10.4	12.55	10.4	10.35	11.8	10.4
硬化剤 (4)	14.7	10.4	12.55	10.4	10.35	11.8	10.4
フェノキシ樹脂 (1)	20	20	20	20	20		20
フェノキシ樹脂 (2)						30	
合成ゴム (2)		20					
合成ゴム (3)			10	20	20	10	
合成ゴム (4)							20
溶剤 DMF	○	○	○	○	○	○	○
MEK			○	○	○	○	
MP						○	
XY						○	

【0072】

【表6】

	比較 例 8	比較 例 9	比較 例 10	比較 例 11	比較 例 12	比較 例 13	比較 例 14
エポキシ樹脂 (1)	15.9	15.2	12.7	13.6	7.2	17.45	13.1
エポキシ樹脂 (6)						17.45	13.1
エポキシ樹脂 (7)	30	30	30	30	30		
硬化剤 (1)						45	33.7
硬化剤 (2)	12						
硬化剤 (3)		12.35					
硬化剤 (4)	12	12.35	17.2				
硬化剤 (5)				16.3			
硬化剤 (6)					22.7		
フェノキシ樹脂 (1)	20	20	20	20	20	20	20
合成ゴム (1)			20	20	20		
合成ゴム (3)	10	10					20
溶剤 DMF	○	○	○	○	○	○	○
MEK	○	○					○

【0073】

【表7】

	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20
エポキシ樹脂 (1)	13.1	18.85				
エポキシ樹脂 (2)			18.95			
エポキシ樹脂 (3)				18.9		
エポキシ樹脂 (4)					35.3	
エポキシ樹脂 (5)						44.1
エポキシ樹脂 (6)	13.1	18.85	18.95	18.9		
硬化剤 (1)	33.7					
硬化剤 (4)		22.2	22	22.1	24.6	15.8
フェノキシ樹脂 (1)	20	20	20	20	20	20
合成ゴム (1)		20	20	20	20	20
合成ゴム (4)	20					
溶剤 DMF	○	○	○	○	○	○

【0074】

【表8】

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
フィルム支持性 (PET有)	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
(PET無)	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○
α ppm/℃	87	82	89	86	79	78	79	76	75	81
T _g ℃	146	149	137	146	166	155	153	159	158	151
引張弾性率 GPa	1.5	1.9	1.1	1.6	1.4	1.4	1.5	1.4	1.4	1.6
引張強度 MPa	48	50	45	48	50	49	48	50	50	49
破断伸び %	22	15	25	20	23	21	22	24	23	20
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
銅箔貼付強度 kN/m	0.54	0.51	0.57	0.49	0.56	0.54	0.52	0.56	0.53	0.54
H A S T 100hr	0/5	0/6	0/5	0/5	1/5	0/5	0/6	1/5	0/5	0/5
T S	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4
500 時間	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	1/4	0/4	0/4
1000 時間	0/4	0/4	1/4	1/4	0/4	0/4	0/4	1/4	0/4	0/4
1500 時間	0/4	0/4	1/4	1/4	0/4	0/4	0/4	1/4	0/4	0/4
2000 時間	1/4	2/4	4/4	1/4	2/4	3/4	0/4	3/4	2/4	0/4
3000 時間	4/4	4/4	—	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4
半田耐熱性	0/5	0/5	2/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5

【0075】

【表9】

	実施例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
フィルム支持性 PET有	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
PET無	○	○	○	○	○	○	◎	○	○	◎
α ppm/℃	75	77	89	85	91	87	91	76	79	79
T _g ℃	153	156	143	144	133	137	125	148	146	145
引張弾性率 GPa	1.5	1.5	1.6	1.6	1.4	1.7	1.0	1.5	1.6	1.6
引張強度 MPa	53	51	47	46	53	50	45	54	52	54
破断伸び %	24	25	19	19	24	16	24	23	21	25
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	—	—	—	—	—	—
銅箔貼付強度 kN/m	0.59	0.36	0.36	0.38	0.44	0.41	0.45	0.34	0.38	0.48
H A S T 100hr	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
T S	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4
500 時間	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4
1000 時間	0/4	0/4	2/4	2/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4
1500 時間	0/4	0/4	2/4	2/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4
2000 時間	0/4	0/4	4/4	4/4	1/4	3/4	4/4	2/4	2/4	0/4
3000 時間	4/4	4/4	—	—	1/4	4/4	—	4/4	4/4	0/4
半田耐熱性	0/5	0/5	1/5	1/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5

【0076】

【表10】

	実施例							
	21	22	23	24	25	26	27	28
フィルム支持性 (PET 有)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
(PET 無)	○	○	○	○	○	◎	○	○
α ppm/°C	81	82	91	93	89	77	79	74
T _g °C	148	141	132	130	131	145	148	146
引張弾性率 GPa	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6	1.6
引張強度 MPa	52	46	47	48	47	52	50	48
破断伸び %	22	19	20	22	21	21	20	18
難燃性	—	—	—	—	—	—	—	—
銅箔接着強度 kN/m	0.29	0.33	0.31	0.25	0.24	0.28	0.24	0.25
H A S T 100hr	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
T S	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4
500サイクル	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4
1000サイクル	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4
1500サイクル	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	1/4	1/4	1/4
2000サイクル	0/4	4/4	2/4	2/4	2/4	3/4	4/4	4/4
3000サイクル	0/4	—	4/4	3/4	3/4	4/4	—	—
半田耐熱性	0/5	2/5	1/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5

【0077】

【表11】

	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
フィルム支持性 (PET 有)	×	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
(PET 無)	×	○	○	◎	◎	○	◎	○	○	○
α ppm/°C	79	98	89	95	93	84	91	92	87	78
T _g °C	152	129	139	133	130	148	136	136	136	158
引張弾性率 GPa	2.2	1.4	1.8	1.4	1.4	1.7	1.4	1.8	1.8	1.6
引張強度 MPa	46	45	46	44	42	40	43	45	47	50
破断伸び %	4	15	13	17	15	13	16	12	11	20
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
銅箔接着強度 kN/m	0.42	0.39	0.40	0.40	0.35	0.41	0.38	0.28	0.29	0.39
H A S T 100hr	0/5	2/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
T S	4/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4	2/4
500サイクル	—	1/4	0/4	0/4	1/4	0/4	1/4	4/4	4/4	4/4
1000サイクル	—	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4	—	—	—
1500サイクル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2000サイクル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3000サイクル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
半田耐熱性	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5

【0078】

【表12】

	比較例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
フィルム支持性 (PET 有)	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
(PET 無)	○	○	×	◎	◎	○	○	○	◎	○
α_1 ppm/°C	76	82	87	95	92	79	77	81	75	74
Tg °C	163	140	139	115	116	158	160	167	159	161
引張弾性率 GPa	1.6	1.6	2.2	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5	1.8	1.6
引張強度 MPa	50	45	44	40	39	52	50	49	51	49
破断伸び %	17	12	5	15	17	27	27	25	26	23
難燃性	V-0	V-0	—	—	—	—	—	—	—	—
銅箔接着強度 kN/m	0.26	0.26	0.33	0.34	0.34	0.19	0.18	0.20	0.32	0.19
HAST 100hr	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
T S	4/4	4/4	4/4	0/4	0/4	4/4	4/4	4/4	1/4	1/4
500サイクル	—	—	—	0/4	0/4	—	—	—	4/4	4/4
1000サイクル	—	—	—	4/4	4/4	—	—	—	—	—
1500サイクル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2000サイクル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3000サイクル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
半田耐熱性	5/5	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5

【0079】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、導体回路層と絶縁樹脂層とを交互に積み上げたビルドアップ多層プリント配線板の絶縁樹脂層、フリップチップ等の半導体素子を基板接続するための接着剤、あるいは半導体素子をリードフレーム、TABテープ等に搭載するため

のダイボンド用接着剤、等に用いる場合に、冷熱サイクル信頼性、半田耐熱性、耐湿信頼性に優れ、特に部材との密着性、耐熱性、機械的強度、低応力性（低熱膨張性、低弾性率）、等に優れ、更に加えて硬化前段階での優れたフィルム支持性を有するフィルム状接着剤を与える。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08L 21/00		C08L 21/00	
71/10		71/10	
77/06		77/06	
C09D 109/02		C09D 109/02	
161/12		161/12	
163/00		163/00	
171/10		171/10	
177/06		177/06	
C09J 109/02		C09J 109/02	
161/12		161/12	
163/00		163/00	
171/10		171/10	
177/06		177/06	

(72)発明者 川里 浩信
千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所内

Fターム(参考) 4J002 AC07Z CD02W CD04W CD05W
CD06W CD07W CD11W CD12W
CE00X CH08Y CL07Z EU116
EU186 EW016 EW176 FD010
FD14X FD156 GH01
4J031 AA29 AA55 AB01 AC07 AF12
BA28
4J036 AA01 AC01 AD08 AE05 DA01
DA02 FB05 FB06 FB12 FB13
JA05 JA06
4J038 CA071 CA072 DA072 DB001
DB002 DB061 DB062 DB071
DB072 DB261 DB262 DF061
DF062 DH021 DH022 JB32
JB36 JC21 JC26 JC37 KA03
KA04 MA07 MA09 MA14 NA04
NA11 NA12 NA14 NA21
4J040 CA071 CA072 EB062 EC001
EC002 EC061 EC062 EC071
EC072 EC261 EC262 EE061
EE062 EG021 EG022 HC24
HC25 HD27 HD39 JA09 KA16
KA17 LA06 LA07 LA08 NA20